



中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.19—2008
代替 GB/T 5009.19—2003

食品中有机氯农药 多组分残留量的测定

Determination of organochlorine pesticide multiresidues in foods

2008-12-03 发布

2009-03-01 实施

中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
第一法 毛细管柱气相色谱-电子捕获检测器法	
2 原理	1
3 试剂	1
4 仪器	2
5 分析步骤	2
5.1 试样制备	2
5.2 提取与分配	2
5.3 净化	2
5.4 测定	3
6 结果计算	3
7 精密度	3
第二法 填充柱气相色谱-电子捕获检测器法	
8 原理	3
9 试剂	4
10 仪器	4
11 分析步骤	4
11.1 试样制备	4
11.2 提取	4
11.3 气相色谱测定	4
11.4 色谱图	5
12 结果计算	5
13 精密度	5
附录 A (资料性附录) 不同基质试样的检出限	6
附录 B (资料性附录) 有机氯农药混合标准溶液的色谱图	7
附录 C (资料性附录) 方法的不确定度	8

前 言

本标准代替 GB/T 5009.19—2003《食品中六六六、滴滴涕残留量的测定》。

本标准与 GB/T 5009.19—2003 相比主要修改如下：

——标准名称修改为《食品中有机氯农药多组分残留量的测定》。

——增加了毛细管柱的气相色谱-电子捕获检测器法，作为第一法。该法与 GB/T 5009.19—2003 第一法的检测组分相比，增加了六氯苯，灭蚁灵，七氯及其代谢物环氧七氯，艾氏剂，狄氏剂，异狄氏剂及其裂解产物异狄氏剂醛和光解产物异狄氏剂酮，氯丹异构体顺氯丹、反氯丹及其代谢产物氧氯丹，硫丹异构体 α -硫丹、 β -硫丹和硫丹硫酸盐，五氯硝基苯及其代谢产物五氯苯基硫醚和五氯苯胺。本方法除了提供采用凝胶渗透色谱法进行样品提取液的净化方法外，也提供了全自动凝胶渗透色谱系统净化方法，供选择使用。

——原 GB/T 5009.19—2003 的第一法作为本标准的第二法，即填充柱气相色谱-电子捕获检测器法，检测的组分为六六六和滴滴涕的残留量。

——删除原 GB/T 5009.19—2003 的第二法。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准由中华人民共和国卫生部负责解释。

本标准负责起草单位：中国疾病预防控制中心营养与食品安全所。

本标准参加起草单位：北京市疾病预防控制中心、东南大学、浙江省疾病预防控制中心、沈阳市疾病预防控制中心、首都医科大学。

本标准主要起草人：第一法，吴永宁、赵云峰、陈惠京、栾燕、邵兵、王灿楠、任一平、封锦芳；第二法，王绪卿、陈惠京、林媛真。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB 5009.19—1981、GB 5009.19—1985、GB/T 5009.19—1996、GB/T 5009.19—2003。

食品中有机氯农药 多组分残留量的测定

1 范围

本标准第一法规定了食品中六六六(HCH)、滴滴滴(DDD)、六氯苯、灭蚁灵、七氯、氯丹、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹、五氯硝基苯的测定方法。第二法规定了食品中六六六、滴滴涕(DDT)残留量的测定方法。

本标准第一法适用于肉类、蛋类、乳类动物性食品和植物(含油脂)中 α -HCH、六氯苯、 β -HCH、 γ -HCH、五氯硝基苯、 δ -HCH、五氯苯胺、七氯、五氯苯基硫醚、艾氏剂、氧氯丹、环氧七氯、反式氯丹、 α -硫丹、顺式氯丹、 p, p' -滴滴伊(DDE)、狄氏剂、异狄氏剂、 β -硫丹、 p, p' -DDD、 o, p' -DDT、异狄氏剂醛、硫丹硫酸盐、 p, p' -DDT、异狄氏剂酮、灭蚁灵的分析。第二法适用于各类食品中HCH、DDT残留量的测定。

第一法测定的检出限随试样基质而不同,参见附录A。第二法的检出限:取样量2 g,最终体积为5 mL,进样体积为10 μ L时, α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH依次为0.038 μ g/kg、0.16 μ g/kg、0.047 μ g/kg、0.070 μ g/kg; p, p' -DDE、 o, p' -DDT、 p, p' -DDD、 p, p' -DDT依次为0.23 μ g/kg、0.50 μ g/kg、1.8 μ g/kg、2.1 μ g/kg。

第一法 毛细管柱气相色谱-电子捕获检测器法

2 原理

试样中有机氯农药组分经有机溶剂提取、凝胶色谱层析净化,用毛细管柱气相色谱分离,电子捕获检测器检测,以保留时间定性,外标法定量。

3 试剂

- 3.1 丙酮(CH_3COCH_3):分析纯,重蒸。
- 3.2 石油醚:沸程30 $^{\circ}\text{C}$ ~60 $^{\circ}\text{C}$,分析纯,重蒸。
- 3.3 乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$):分析纯,重蒸。
- 3.4 环己烷(C_6H_{12}):分析纯,重蒸。
- 3.5 正己烷($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$):分析纯,重蒸。
- 3.6 氯化钠(NaCl):分析纯。
- 3.7 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,将无水硫酸钠置干燥箱中,于120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥4 h,冷却后,密闭保存。
- 3.8 聚苯乙烯凝胶(Bio-Beads S-X3):200目~400目,或同类产品。
- 3.9 农药标准品: α -六六六(α -HCH)、六氯苯(HCB)、 β -六六六(β -HCH)、 γ -六六六(γ -HCH)、五氯硝基苯(PCNB)、 δ -六六六(δ -HCH)、五氯苯胺(PCA)、七氯(Heptachlor)、五氯苯基硫醚(PCPs)、艾氏剂(Aldrin)、氧氯丹(Oxychlordane)、环氧七氯(Heptachlor epoxide)、反氯丹(*trans*-chlordane)、 α -硫丹(α -endosulfan)、顺氯丹(*cis*-chlordane)、 p, p' -滴滴伊(p, p' -DDE)、狄氏剂(Dieldrin)、异狄氏剂(Endrin)、 β -硫丹(β -endosulfan)、 p, p' -滴滴滴(p, p' -DDD)、 o, p' -滴滴涕(o, p' -DDT)、异狄氏剂醛(Endrin aldehyde)、硫丹硫酸盐(Endosulfan sulfate)、 p, p' -滴滴涕(p, p' -DDT)、异狄氏剂酮(Endrin ketone)、灭蚁灵(Mirex),纯度均应不低于98%。

3.10 标准溶液的配制:分别准确称取或量取上述农药标准品适量,用少量苯溶解,再用正己烷稀释成一定浓度的标准储备溶液。量取适量标准储备溶液,用正己烷稀释为系列混合标准溶液。

4 仪器

4.1 气相色谱仪(GC):配有电子捕获检测器(ECD)。

4.2 凝胶净化柱:长 30 cm,内径 2.3 cm~2.5 cm 具活塞玻璃层析柱,柱底垫少许玻璃棉。用洗脱剂乙酸乙酯-环己烷(1+1)浸泡的凝胶,以湿法装入柱中,柱床高约 26 cm,凝胶始终保持在洗脱剂中。

4.3 全自动凝胶色谱系统:带有固定波长(254 nm)紫外检测器,供选择使用。

4.4 旋转蒸发仪。

4.5 组织匀浆器。

4.6 振荡器。

4.7 氮气浓缩器。

5 分析步骤

5.1 试样制备

蛋品去壳,制成匀浆;肉品去筋后,切成小块,制成肉糜;乳品混匀待用。

5.2 提取与分配

5.2.1 蛋类:称取试样 20 g(精确到 0.01 g)于 200 mL 具塞三角瓶中,加水 5 mL(视试样水分含量加水,使总水量约为 20 g。通常鲜蛋水分含量约 75%,加水 5 mL 即可),再加入 40 mL 丙酮,振摇 30 min 后,加入氯化钠 6 g,充分摇匀,再加入 30 mL 石油醚,振摇 30 min。静置分层后,将有机相全部转移至 100 mL 具塞三角瓶中经无水硫酸钠干燥,并量取 35 mL 于旋转蒸发瓶中,浓缩至约 1 mL,加入 2 mL 乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液再浓缩,如此重复 3 次,浓缩至约 1 mL,供凝胶色谱层析净化使用,或将浓缩液转移至全自动凝胶渗透色谱系统配套的进样试管中,用乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液洗涤旋转蒸发瓶数次,将洗涤液合并至试管中,定容至 10 mL。

5.2.2 肉类:称取试样 20 g(精确到 0.01 g),加水 15 mL(视试样水分含量加水,使总水量约 20 g)。加 40 mL 丙酮,振摇 30 min,以下按照 5.2.1 蛋类试样的提取、分配步骤处理。

5.2.3 乳类:称取试样 20 g(精确到 0.01 g),鲜乳不需加水,直接加丙酮提取。以下按照 5.2.1 蛋类试样的提取、分配步骤处理。

5.2.4 大豆油:称取试样 1 g(精确到 0.01 g),直接加入 30 mL 石油醚,振摇 30 min 后,将有机相全部转移至旋转蒸发瓶中,浓缩至约 1 mL,加 2 mL 乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液再浓缩,如此重复 3 次,浓缩至约 1 mL,供凝胶色谱层析净化使用,或将浓缩液转移至全自动凝胶渗透色谱系统配套的进样试管中,用乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液洗涤旋转蒸发瓶数次,将洗涤液合并至试管中,定容至 10 mL。

5.2.5 植物类:称取试样匀浆 20 g,加水 5 mL(视其水分含量加水,使总水量约 20 mL),加丙酮 40 mL,振荡 30 min,加氯化钠 6 g,摇匀。加石油醚 30 mL,再振荡 30 min,以下按照 5.2.1 蛋类试样的提取、分配步骤处理。

5.3 净化

选择手动或全自动净化方法的任何一种进行。

5.3.1 手动凝胶色谱柱净化:将试样浓缩液经凝胶柱以乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液洗脱,弃去 0 mL~35 mL 流分,收集 35 mL~70 mL 流分。将其旋转蒸发浓缩至约 1 mL,再经凝胶柱净化收集 35 mL~70 mL 流分,蒸发浓缩,用氮气吹除溶剂,用正己烷定容至 1 mL,留待 GC 分析。

5.3.2 全自动凝胶渗透色谱系统净化:试样由 5 mL 试样环注入凝胶渗透色谱(GPC)柱,泵流速 5.0 mL/min,以乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液洗脱,弃去 0 min~7.5 min 流分,收集 7.5 min~15 min 流分,15 min~20 min 冲洗 GPC 柱。将收集的流分旋转蒸发浓缩至约 1 mL,用氮气吹至近干,用正己

烷定容至 1 mL, 留待 GC 分析。

5.4 测定

5.4.1 气相色谱参考条件

5.4.1.1 色谱柱: DM-5 石英弹性毛细管柱, 长 30 m、内径 0.32 mm、膜厚 0.25 μm ; 或等效柱。

5.4.1.2 柱温: 程序升温

90 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\xrightarrow{40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 170 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{2.3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 230 $^{\circ}\text{C}$ (17 min) $\xrightarrow{40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

5.4.1.3 进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$ 。不分流进样, 进样量 1 μL 。

5.4.1.4 检测器: 电子捕获检测器(ECD), 温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.1.5 载气流速: 氮气(N_2), 流速 1 mL/min; 尾吹, 25 mL/min。

5.4.1.6 柱前压: 0.5 MPa。

5.4.2 色谱分析

分别吸取 1 μL 混合标准液及试样净化液注入气相色谱仪中, 记录色谱图, 以保留时间定性, 以试样和标准的峰高或峰面积比较定量。

5.4.3 色谱图

色谱图参见附录 B。出峰顺序为: α -六六六、六氯苯、 β -六六六、 γ -六六六、五氯硝基苯、 δ -六六六、五氯苯胺、七氯、五氯苯基硫酸酯、艾氏剂、氧氯丹、环氧七氯、反氯丹、 α -硫丹、顺氯丹、 p, p' -滴滴伊、狄氏剂、异狄氏剂、 β -硫丹、 p, p' -滴滴涕、 o, p' -滴滴涕、异狄氏剂醛、硫丹硫酸盐、 p, p' -滴滴涕、异狄氏剂酮、灭蚁灵。

6 结果计算

试样中各农药的含量按式(1)进行计算:

$$X = \frac{m_1 \times V_1 \times f \times 1\,000}{m \times V_2 \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中各农药的含量, 单位为毫克每千克(mg/kg);

m_1 ——被测样液中各农药的含量, 单位为纳克(ng);

V_1 ——样液进样体积, 单位为微升(μL);

f ——稀释因子;

m ——试样质量, 单位为克(g);

V_2 ——样液最后定容体积, 单位为毫升(mL)。

计算结果保留两位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%, 方法测定不确定度参见附录 C。

第二法 填充柱气相色谱-电子捕获检测器法

8 原理

试样中六六六、滴滴涕经提取、净化后用气相色谱法测定, 与标准比较定量。电子捕获检测器对于负电极强的化合物具有极高的灵敏度, 利用这一特点, 可分别测出痕量的六六六、滴滴涕。不同异构体和代谢物可同时分别测定。

出峰顺序: α -HCH、 γ -HCH、 β -HCH、 δ -HCH、 p, p' -DDE、 o, p' -DDT、 p, p' -DDD、 p, p' -DDT。

9 试剂

- 9.1 丙酮(CH_3COCH_3):分析纯,重蒸。
- 9.2 正己烷($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$):分析纯,重蒸。
- 9.3 石油醚:沸程 $30\text{ }^\circ\text{C}\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$,分析纯,重蒸。
- 9.4 苯(C_6H_6):分析纯。
- 9.5 硫酸(H_2SO_4):优级纯。
- 9.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯。
- 9.7 硫酸钠溶液(20 g/L)。
- 9.8 农药标准品:六六六($\alpha\text{-HCH}$ 、 $\beta\text{-HCH}$ 、 $\gamma\text{-HCH}$ 和 $\delta\text{-HCH}$)纯度 $>99\%$,滴滴涕($p,p'\text{-DDE}$ 、 $o,p'\text{-DDT}$ 、 $p,p'\text{-DDD}$ 和 $p,p'\text{-DDT}$)纯度 $>99\%$ 。
- 9.9 农药标准储备液:精密称取 $\alpha\text{-HCH}$ 、 $\gamma\text{-HCH}$ 、 $\beta\text{-HCH}$ 、 $\delta\text{-HCH}$ 、 $p,p'\text{-DDE}$ 、 $o,p'\text{-DDT}$ 、 $p,p'\text{-DDD}$ 和 $p,p'\text{-DDT}$ 各 10 mg ,溶于苯中,分别移于 100 mL 容量瓶中,以苯稀释至刻度,混匀,浓度为 100 mg/L ,贮存于冰箱中。
- 9.10 农药混合标准工作液:分别量取上述各标准储备液于同一容量瓶中,以正己烷稀释至刻度。 $\alpha\text{-HCH}$ 、 $\gamma\text{-HCH}$ 和 $\delta\text{-HCH}$ 的浓度为 0.005 mg/L , $\beta\text{-HCH}$ 和 $p,p'\text{-DDE}$ 浓度为 0.01 mg/L , $o,p'\text{-DDT}$ 浓度为 0.05 mg/L , $p,p'\text{-DDD}$ 浓度为 0.02 mg/L , $p,p'\text{-DDT}$ 浓度为 0.1 mg/L 。

10 仪器

- 10.1 气相色谱仪:具电子捕获检测器。
- 10.2 旋转蒸发器。
- 10.3 氮气浓缩器。
- 10.4 匀浆机。
- 10.5 调速多用振荡器。
- 10.6 离心机。
- 10.7 植物样本粉碎机。

11 分析步骤

11.1 试样制备

谷类制成粉末,其制品制成匀浆;蔬菜、水果及其制品制成匀浆;蛋品去壳制成匀浆;肉品去皮、筋后,切成小块,制成肉糜;鲜乳混匀待用;食用油混匀待用。

11.2 提取

11.2.1 称取具有代表性的各类食品样品匀浆 20 g ,加水 5 mL (视样品水分含量加水,使总水量约 20 mL),加丙酮 40 mL ,振荡 30 min ,加氯化钠 6 g ,摇匀。加石油醚 30 mL ,再振荡 30 min ,静置分层。取上清液 35 mL 经无水硫酸钠脱水,于旋转蒸发器中浓缩至近干,以石油醚定容至 5 mL ,加浓硫酸 0.5 mL 净化,振摇 0.5 min ,于 3000 r/min 离心 15 min 。取上清液进行 GC 分析。

11.2.2 称取具有代表性的 2 g 粉末样品,加石油醚 20 mL ,振荡 30 min ,过滤,浓缩,定容至 5 mL ,加 0.5 mL 浓硫酸净化,振摇 0.5 min ,于 3000 r/min 离心 15 min 。取上清液进行 GC 分析。

11.2.3 称取具有代表性的食用油试样 0.5 g ,以石油醚溶解于 10 mL 刻度试管中,定容至刻度。加 1.0 mL 浓硫酸净化,振摇 0.5 min ,于 3000 r/min 离心 15 min 。取上清液进行 GC 分析。

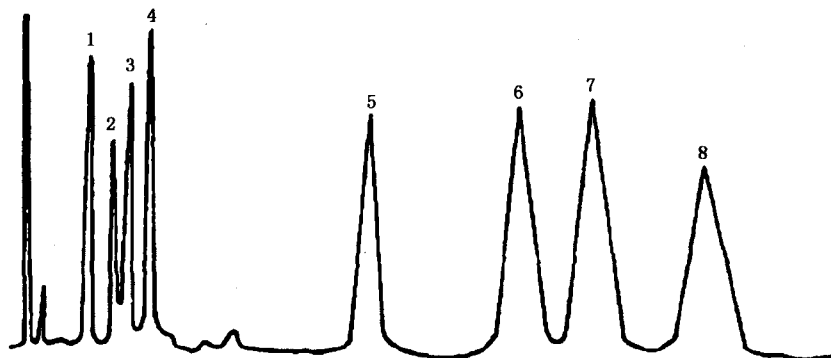
11.3 气相色谱测定

填充柱气相色谱条件:色谱柱:内径 3 mm ,长 2 m 的玻璃柱,内装涂以 1.5% OV-17 和 2% QF-1 混合固定液的 $80\text{ 目}\sim 100\text{ 目}$ 硅藻土;载气:高纯氮,流速 110 mL/min ;柱温: $185\text{ }^\circ\text{C}$;检测器温度:

225 ℃;进样口温度:195 ℃。进样量为 1 μL~10 μL。外标法定量。

11.4 色谱图

8 种农药的色谱图见图 1。



出峰顺序: 1、2、3、4 为 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH; 5、6、7、8 为 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT。

图 1 8 种农药的色谱图

12 结果计算

试样中六六六、滴滴涕及其异构体或代谢物的单一含量按式(2)进行计算:

$$X = \frac{A_1}{A_2} \times \frac{m_1}{m_2} \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1\ 000}{1\ 000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X ——试样中六六六、滴滴涕及其异构体或代谢物的单一含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_1 ——被测定试样各组分的峰值(峰高或面积);

A_2 ——各农药组分标准的峰值(峰高或面积);

m_1 ——单一农药标准溶液的含 量,单位为纳克(ng);

m_2 ——被测定试样的取样量,单位为克(g);

V_1 ——被测定试样的稀释体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——被测定试样的进样体积,单位为微升(μL)。

13 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

附 录 A

(资料性附录)

不同基质试样的检出限

不同基质试样的检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)见表 A.1。

表 A.1 不同基质试样的检出限

单位为微克每千克

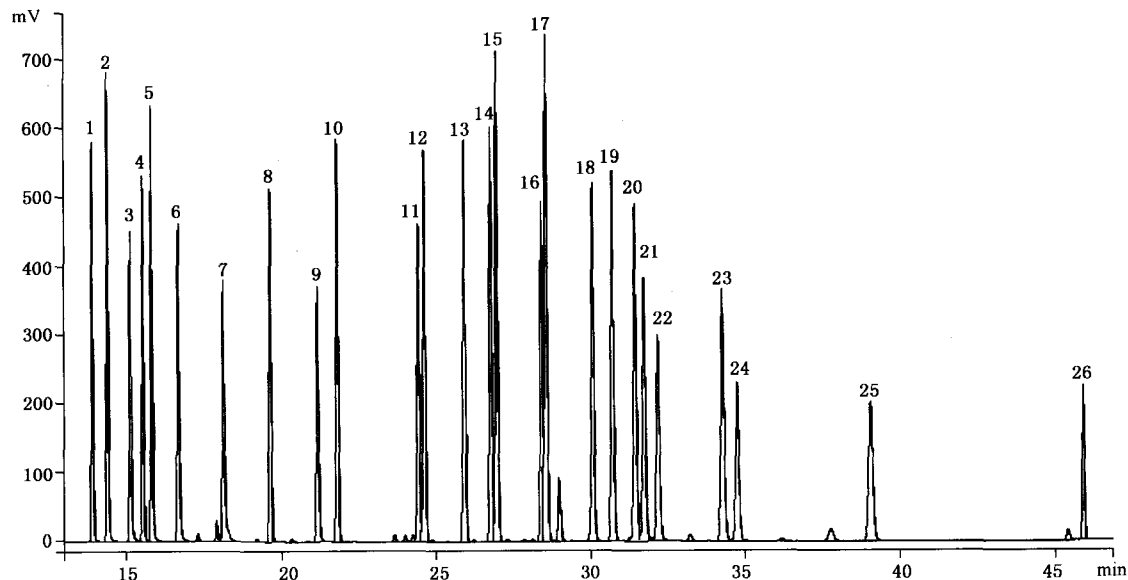
农药	猪肉	牛肉	羊肉	鸡肉	鱼	鸡蛋	植物油
α -六六六	0.135	0.034	0.045	0.018	0.039	0.053	0.097
六氯苯	0.114	0.098	0.051	0.089	0.030	0.060	0.194
β -六六六	0.210	0.376	0.107	0.161	0.179	0.179	0.634
γ -六六六	0.075	0.134	0.118	0.077	0.064	0.096	0.226
五氯硝基苯	0.089	0.160	0.149	0.104	0.040	0.114	0.270
δ -六六六	0.284	0.169	0.045	0.092	0.038	0.161	0.179
五氯苯胺	0.248	0.153	0.055	0.141	0.139	0.291	0.250
七氯	0.125	0.192	0.079	0.134	0.027	0.053	0.247
五氯苯基硫醚	0.083	0.089	0.078	0.050	0.131	0.082	0.151
艾氏剂	0.148	0.095	0.090	0.034	0.138	0.087	0.159
氧氯丹	0.078	0.062	0.256	0.181	0.187	0.126	0.253
环氧七氯	0.058	0.034	0.166	0.042	0.132	0.089	0.088
反氯丹	0.071	0.044	0.051	0.087	0.048	0.094	0.307
α -硫丹	0.088	0.027	0.154	0.140	0.060	0.191	0.382
顺氯丹	0.055	0.039	0.029	0.088	0.040	0.066	0.240
p,p' -滴滴伊	0.136	0.183	0.070	0.046	0.126	0.174	0.345
狄氏剂	0.033	0.025	0.024	0.015	0.050	0.101	0.137
异狄氏剂	0.155	0.185	0.131	0.324	0.101	0.481	0.481
β -硫丹	0.030	0.042	0.200	0.066	0.063	0.080	0.246
p,p' -滴滴滴	0.032	0.165	0.378	0.230	0.211	0.151	0.465
o,p' -滴滴涕	0.029	0.147	0.335	0.138	0.156	0.048	0.412
异狄氏剂醛	0.072	0.051	0.088	0.069	0.078	0.072	0.358
硫丹硫酸盐	0.140	0.183	0.153	0.293	0.200	0.267	0.260
p,p' -滴滴涕	0.138	0.086	0.119	0.168	0.198	0.461	0.481
异狄氏剂酮	0.038	0.061	0.036	0.054	0.041	0.222	0.239
灭蚊灵	0.133	0.145	0.153	0.175	0.167	0.276	0.127

附录 B

(资料性附录)

有机氯农药混合标准溶液的色谱图

有机氯农药混合标准溶液的色谱图见图 B.1。



出峰顺序:1. α -六六六;2. 六氯苯;3. β -六六六;4. γ -六六六;5. 五氯硝基苯;6. δ -六六六;7. 五氯苯胺;8. 七氯;9. 五氯苯基硫醚;10. 艾氏剂;11. 氧氯丹;12. 环氧七氯;13. 反氯丹;14. α -硫丹;15. 顺氯丹;16. p, p' -滴滴伊;17. 狄氏剂;18. 异狄氏剂;19. β -硫丹;20. p, p' -滴滴涕;21. o, p' -滴滴涕;22. 异狄氏剂醛;23. 硫丹硫酸盐;24. p, p' -滴滴涕;25. 异狄氏剂酮;26. 灭蚊灵。

图 B.1 有机氯农药混合标准溶液的色谱图

附 录 C
(资料性附录)
方法的不确定度

第一法的不确定度见表 C.1。

表 C.1 以六氯苯和灭蚊灵为目标化合物,采用第一法测定的不确定度结果

农药组分	量值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准不确定度	扩展不确定度
六氯苯	15.6	0.0572	0.114
灭蚊灵	20.0	0.036 9	0.077 8